Jahrgang IV
1926

Heft 7/8
Seite 97—128

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktion:
Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger.

Eigentümer und Herausgeber:
Ing. J. Hellmann.

Redaktion: Wien, XIX./2 Eroicagasse 19.
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Teltschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. Feigl (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Torronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor W. PAULI (Wien), Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDI (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen:

E. M. Chamot and H. I. Cole: The Detektion auf Germanium by Microchemical Reactions . 97

N. Schoorl: La cristallisation provoquée en microchemie . 103

A. Benedetti-Pichler: Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924 . . 109

Bücherschau 128

Mit 11 Illustrationen.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von mindestens 12 Heften
Abonnementspreis für Jahrgang 1926, vollständig: Mk. 16.—, Einzelpreis des Heftes Mk. 4.50

Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

W. MÜLLER

Buchhandlung, Antiquariat und Musikalien

Wien, VII. Stiftgasse 21

Telephon 34-309.

Großes Lager

antiquarischer Gelegenheitskäufe aus allen Gebieten.

Alle Neuerscheinungen

wie Meyers Konversationslexikon, VII. Auflage, wissenschaftliche und belletristische Werke.

Wir erbitten

Ihre gesch. Anfrage und sind jederzeit zu kostenlosen und unverbindlichen Preis- und Lieferauskünften gerne bereit. Der Versand erfolgt nach allen Staaten zu den entgegenkommendsten Bedingungen.

PAUL HAACK

Wien, IX./3 Garelligasse Nr. 4.

Telephon Nr. 22-0-25. Postspark.-Konto 48.473.

Alle Apparate für Mikro-Analyse

nach Prof. Pregl.

Chemische und bakteriologische Apparate.

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Aetzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien.

Konstruktionsbureau zur Ausarbeitung neuer Apparaturen.

Originalabhandlungen.

The Detektion auf Germanium by Microchemical Reactions.

E. M. Chamot and H. I. Cole.

(Contribution from the Laboratory of Chemical Microscopy, Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y., U. S. A.[1])

In the course of the investigations carried out by Dennis and his co-workers metallic germanium and germanium salts of exceeding great purity have been prepared and their macroscopic reactions studied. These pure products being available, it was thought that the work should be supplemented by a study of the „crystal-reactions" of this element as seen under the microscope, no microscopic tests for germanium having yet been published.

From a consideration of the position of germanium in the periodic table of the elements one should expect to find that this element would yield microchemical reactions very similar to, if not actually identical with, those obtained with silicon and perhaps also similar tho those given by the other members of Group IV, titanium, zirconium and tin or even to boron in Group III. Since, however, with few exceptions the compounds of germanium bear a much closer resemblance to those of silicon than to the other elements of Group IV it is not surprising that we should find that only those micro-reactions which are available for the identification of silicon are practicable for germanium. For the microscopic detection of silicon no satisfactory reactions have thus far been found other than the formation of a fluosilicate or a silicomolybdate, both of which are among the oldest of our described microchemical tests. In the case of germanium only these two reactions have been found of value although we tried a very large number of reagents inorganic and organic. The reactions yielded by the other members of Group IV whereby they may be differentiated from silicon all failed with germanium.

The fluogermanates and germanomolybdates have the same crystallographic habits and are isomorphous with the corresponding

[1] The investigation upon which this article is based was supported by a grant from the Heckscher Foundation for the Advancement of Research, established by August Heckscher at The Cornell University.

silicon compounds; hence germanium cannot be identified in the presence of silicon. A separation of the two elements must first be accomplished. Even in the absence of silicon the close resemblance of the fluotinates, fluozirconates and, under certain conditions, the fluostannates, fluomanganates and fluoborates to the corresponding germanium compounds renders a direct test unreliable. Fortunately the separation of germanium from these inter-

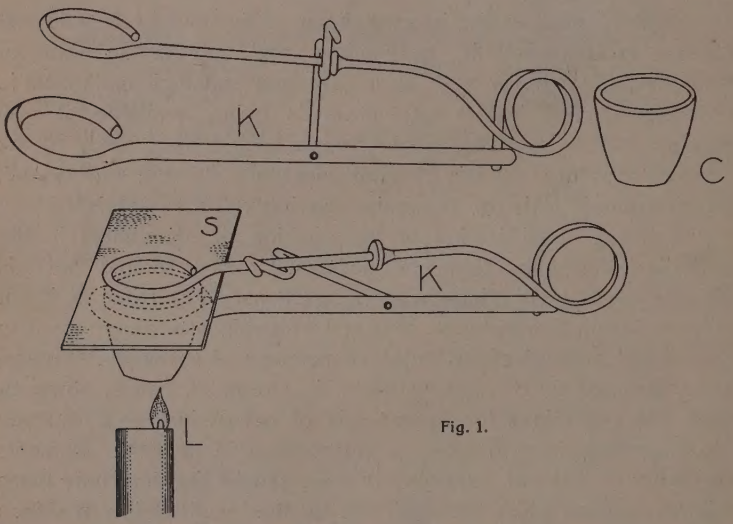


Fig. 1.

fering elements is easily effected by distillation in the presence of concentrated hydrochloric acid. Germanium tetrachloride distils at 86° C,[2] silicon remains behind. Any arsenic which may pass over with the germanium chloride does not interfere with the fluoride test unless present in large amount relative to the quantity of germanium is not apt to mask the molybdate test.

The distillation may conveniently be performed in the apparatus shown in Fig. 1.[3] It consists of a container —C—, a celluloid object slide —S— and a clamp or holder K. The rim of the container is ground true and smooth so that it is held firmly against the object-slide by the spring clamp making a vapor-tight contact.

[2] Dennis and Hance, J. Amer. Chem. Soc. 44 (1922), 305.

[3] Chamot, Elementary Chemical Microscopy. John Wiley and Sons, New York, 2nd Bd. p. 293.

The method of employing this device is obvious from the sketch. Instead of glass crucibles, quartz, porcelain or metal (platinum) crucibles may be employed, or a tiny watch glass with an object slide cover may be held in the clamp, or tiny double watch glasses may be held clamped together. The clamp K can therefore be employed in a variety of ways to meet special conditions, the only requirement is that the container (crucible or watch glass) shall have its edges so ground as to make a vapor tight joint with the receiving surface. This little apparatus has been in use in our laboratories for many years and has been found convenient and efficient in distillations of certain sorts, sublimations and in the study of reactions evolving absorbable gases or vapors. A small cylinder of copper or silver previously cooled and stood upon the upper surface of the receiving object-slide within the ring of the upper clamp will keep the slide cool. The authors employ a silver cylinder having a cup-shaped depression in its upper end. A few drops of chloroform or other very volatile, non-inflammable liquid placed in the cavity prevents the cooling cylinder from warming up too rapidly.

The operation of distilling the germanium chloride is performed as follows: the material to be tested is introduced into the crucible or watch glass, moistened with water, boiled until the water is driven off and to the dry, cooled residue several drops of concentrated hydrochloric acid are added; a few fibers of asbestos are then dropped upon the wet mass and pressed down with a platinum wire or glass rod; the crucible is covered with a celluloid object-slide and placed in the lower ring of the open clamp, the clamp is closed, and the little, container very carefully heated for a few seconds over a „micro“ burner until vapors begin to collect upon the cover. After standing for a few seconds, the heating is repeated. This process is repeated several times. It is best to place a cooling cylinder upon the slide as described above, but this is not essential. When sufficient liquid has collected upon the object-slidecover, the clamp is opened, the slide lifted off, turned over and the droplets upon its surface saused to unite by means of a platinum wire; the reagents are then added as described below and the preparation examined under the microscope.

Celluloid object-slides will be found convenient since the operation can be watched and no transfer is necessary; they have been found to be superior on the whole to varnished slides, while

if a piece of platinum foil is employed one cannot watch the condensation process and it is necessary to transfer the condensate to a transparent support unattached by hydrofluoric acid in order that the crystal-reaction may be satisfactorily observed.

Detection of Germanium as Sodium Fluogermanate Sensitivity 0·1 μg.

In the preliminary search for satisfactory reactions pure germanium dioxide was employed; this compound was brought into solution by means of a dilute solution of sodium hydroxide.

The most satisfactory procedure was found to be as follows. To a drop of a moderately concentrated solution of a germanium salt placed upon a celluloid object-slide, add a tiny droplet of sulphuric acid,[4] then a tiny fragment of sodium chloride, stir. Finally add one or two tiny fragments of ammonium fluoride (resublimed, free from Si, Ti, Zr, B). The preparation is warmed gently, allowed to cool and stand for a minute or so, and examined with the microscope. The preparation must be examined from time to time until it has gone completely to dryness. Warming the celluloid slide is best done by laying it upon a small copper plate held upon a ring above the micro burner. There is thus no danger of setting the object-slide on fire if of a nitrocellulose composition, or damaging it if of a cellulose acetate composition or a Bakelite type. It is found convenient to have small depressions near one edge of the little plate in which may be placed a series of fusible alloys which roughly indicate the approximate temperature of the plate.

The crystals of sodium fluogermanate begin to appear first near the circumference of the drop in the form of tiny six-sided plates and as skeletal six-pointed stars or rosettes. Later hexagonal prisms may appear which exhibit parallel extinction. They are feebly double refractive and their indices of refraction are so nearly that of water that they are seen only with difficulty. Therefore the illumination must be carefully adjusted. Like the other similar members of Group IV, this salt separates in crystals having a pinkish color under the microscope, and therefore cannot be distinguished from the corresponding sodium salts of Si, Ti, and Zr with which it is isomorphous. Although the crystals of sodium fluoborate do not

[4] The addition of acid is not necessary when dealing with hydrochloric acid distillates since sufficient acid is present in the distillates to bring about the necessary decomposition of the ammonium fluoride.

have a pink color when seen under the microscope, and usually separate in the form of well defined rhombs, under certain conditions crystals may be formed which might be mistaken for the hexagonal plates described above.

In testing for germanium, after a partial hydrolysis and subsequent distillation of the chloride Si, Ti and Zr compounds remain behind, but some boron may possibly pass over with the germanium. It is therefore always best to submit the material under examination to a test for boron.[5] It is obvious that fluorides must be absent in

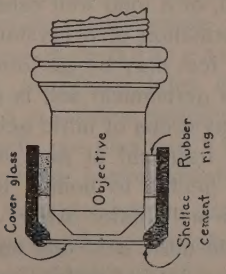


Fig. 2.

the material to be tested, otherwise silicon tetrafluoride may appear in the distillate.

Great care must be taken to prevent corrosion of the front lens of the objective when examining acidified fluoride preparations. A small cover-glass may be attached to the front lens by means of a drop of immersion oil or glycerine (Behrens) or the objective may be protected by a tigthly fitting cap as shown in Fig. 2.[6]

The sensitivity of the reaction was determined by testing small drops of known concentration and examining the preparations at intervals until each drop had gone completely to dryness. Under these conditions it was found that a recognizable test could be obtained with one drop of a solution containing one part of germanium in 10,000 parts of water. Drops of approximately one cubic millimeter were used; such drops will spread upon a celluloid object-slide over a circular space about two millimeters in diameter.

---

[5] Emich, Ann. 351 (1907), 426. Chamot and Cole, J. Ind. Eng. Chem. X (1918), 48.

[6] A cap of this type proves useful for other purposes also, as, for example, the examination of material in a liquid. It is possible to plunge the objective into the liquid without danger of injury.

Although the quantity of the sample and the rate of distillation are also factors affecting the sensitivity, we found that it is possible, by the distillation method described above, to detect germanium in a few milligrams material such as zinc residues containing as little as 0,30 to 0,25% of germanium.

Detection of Germanium as Rubidium Germano-Molybdate Sensitivity 0,02 µg.

This reaction is, like the first, merely the adaptation, to the detection of germanium, of a long well established test for silicon.[7] It depends upon the formation of a crystallizable complex molybdenum compound. The test may be performed as follows: a large drop of a solution of a germanium salt is placed upon a piece of platinum foil, several tiny drops of nitric acid (concentrated or 1 : 1) are added and then a fragment of pure ammonium molybdate is added. The mixture is heated to boiling to ensure the formation of ammonium germano-molybdate. After evaporating almost to dryness, treat again with nitric acid and again evaporate. Dissolve the residue in a drop or two of water; transfer the solution to a celluloid object-slide and add to this clear solution a fragment of rubidium chloride. Examine the preparation under the microscope. A pale yellow granular precipitate of rubidium germano-molybdate separates almost immediately and rapidly becomes transformed into octahedral and dodecahedral isotropic crystals. As the solution becomes impoverished the crystals diminish in size so that the practical limit of sensitivity is not easy to determine. One part of germanium in 50,000 of water still gives a recognizable test. By using cesium chloride instead of the rubidium salt the sensitivity of the reaction is greatly increased but the crystals which are then formed are usually too minute to be of value as an identification test. Si, Ti, Zr, As, Sb, Bi, Sn, P and rare earths must be absent. It is therefore essential that the germanium which may be present shall be first distilled off and the test applied only to the distillate. In order that the reaction may be trustworthy it must be performed upon a celluloid or varnished object-slide.

[7] Behrens, Anleit. z. mikrochem. Anal. (1895), p. 93.

La cristallisation provoquée en microchemie

par N. Schoorl.

Laboratoire de Pharmacie de l'Université d'Utrecht, Mars 1926.

Par rapport à la publication du Prof. G. Dénigès dans le N° 3/4 de ce journal (Mikrochemie, 3, 33—37) je veux mettre au point une autre méthode d'ensemencement pour provoquer la cristallisation.

Il me fut passé une fois, qu'une réaction sur un principe inorganique, c. à d. aluminium, échouait à cause de l'emploi d'un réactif trop pur. L'excellente réaction de Behrens (1881) se fond sur la cristallisation du sulfate de césium (alun de césium). Il préscrit d'ajouter comme réactif à la solution sulfurique du sel d'aluminium le chlorure de césium, tandis que plus tard Streng (1883) préconisait le sulfate acide de césium comme réactif.

J'ai signalé en 1909,[1] que les sels du commerce du chlorure et du sulfate de césium donnaient une cristallisation retardée d'alun de césium à cause d'une pureté plus grande qu'autrefois et en 1911 [2] que les produits les plus utilisables devaient cette aptitude au fait qu'ils contenaient des traces du corps cherché comme impureté, cependant d'une quantité tellement petite, qu'on ne peut pas montrer sa présence au microscope à l'aide d'un essai à blanc.

J'ai étudié à cause de ce qui précède, l'inoculation exprès du chlorure de césium pur avec l'alun de césium comme impureté, mais d'une dilution homéopathique en faisant des triturations de $1 : 10^4$ à $1 : 10^8$. Celles-ci ne montraient pas leur impureté à l'essai à blanc au microscope (réactif en acide sulfurique dilué) et donnaient — en appliquant comme réactif d'aluminium — un stimulant de cristallisation assez suffisant pour la formation d'alun de césium et causaient d'autant plus (et de plus petits) cristaux, plus des parcelles d'inoculation furent présentes. Puisque la plus belle cristallisation fut obtenue à une dilution $1 : 10^6$, j'ai recommandé ce chlorure de césium enté D 6 comme réactif d'aluminium.

A cause du résultat préalable, j'ai appliqué le même principe d'inoculer le réactif avec le corps cherché dans

(1) Schoorl, Beiträge zur mikrochemischen Analyse, Zeitschr. f. anal. Chem. 48, 215—220 (1909).

(2) Schoorl, Die mikrochemische Reaktion auf Aluminium, Zeitschrift f. anal. Chem. 50, 266—267 (1911).

d'autres cas ou se montraient une retardation de cristallisation, comme à la précipitation des alcaloïdes. Il est connu que les alcaloïdes, lorsqu'elles sont précipitées, se présentent sous forme de gouttelettes d'huile, non sous forme de cristaux. Tandis que la formation de cristaux est déjà rare en état pur, sauf chez les alcaloïdes d'un grand pouvoir de cristallisation, comme la strychnine, une cristallisation directe en précipitant l'alcaloïde d'une solution impure avec une base, est presque exclue. En ce cas B e h r e n s aussi a recommandé l'ensemencement avec une trace d'un petit cristal brisé. Cependant la méthode doit être appliquée avec la plus grande prudence.

J'ai appliqué la méthode préalable en deux cas, dans lesquels les alcaloïdes pures montrent un pouvoir de cristallisation tellement petit, que comme règle elles se présentent sous forme de gouttelettes d'huile et dont on attendra vainement la cristallisation, n'utilisant pas le réactif inoculé.

Précipitation de Quinidine par le carbonate acide de Sodium.

Une trituration 1 : 100 fut préparée du carbonate acide de sodium du commerce microcristallin, et de la quinidine cristallisée, en les triturant pendant un quart d'heure dans un mortier d'agate. Il fut préparé d'un petit part de ce mélange, avec le quantité centuple de carbonate acide de sodium une trituration, en triturant dix minutes. Cette manipulation fut répétée encore une fois en frottant cinq minutes. J'avais obtenu ainsi des triturations de carbonate acide de sodium inoculé D_2, D_4 et D_6.

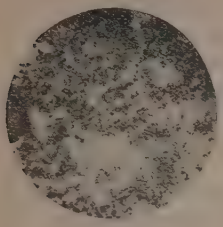
D'une solution 1% du chlorhydrate de quinidine, l'alcaloïde fut précipitée d'une gouttelette de 10 mM^3 au plus (contenant 0,1 mgr. d'alcaloïde) avec environ 1 mgr. de réactif:

Avec le réactif D_2 la cristallisation fut tellement abondante, que se ne montraient que de très petits cristaux, chacun provenu de très petites gouttelettes d'huile, qui sont passées instanément en forme cristalline, à cause d'une abondance trop grande de la matière d'ente.

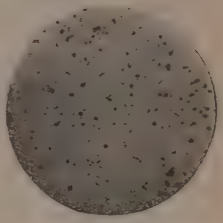
Avec le réactif D_4 se montraient des cristaux dix fois plus grands, passés de gouttelettes d'huile solidifiées. Evidemment celles-ci avaient eu le temps de se réunir, avant de rencontrer la matière d'ente.

Avec le réactif D_6 l'alcaloïde fut obtenue en petites gouttelettes d'huile qui se transformaient sur quelques endroits en

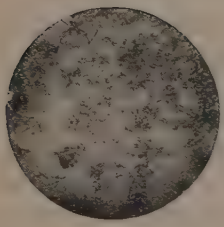
Précipitation d'atropine por. K_2PtCl_6 por. Seulement K Cl.



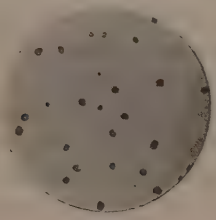
D 2.



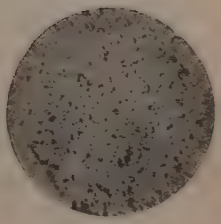
D 8.



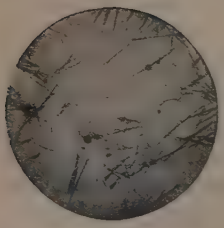
D 4.



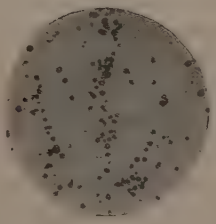
D 10.



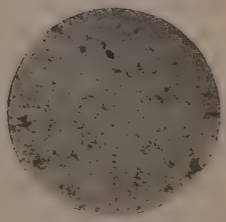
D 7.



D 6.



D 9.



D 6.

groupes de cristaux, tout à fait conformes au dessin de Behrens pour quinidine.

Pour la réaction de très petites concentrations de quinidine avec le carbonate acide de sodium inoculé la trituration D_4 ou D_5 est la plus appropriée. Celles-ci, mises à l'eau, ne donnent aucune trace de cristaux de quinidine (essai à blanc); en concordance avec la solubilité 1 : 2000 de quinidine dans l'eau, car on aurait déjà une dilution 1 : 100.000 de l'alcaloïde en portant 1 mgr. de la trituration D_4 dans 10 cm^3 d'eau.

Une solution 0,1% de quinidine (comme sel chlorhydrique) donne avec le réactif enté D_4 encore une formation superflue de cristaux et avec la trituration D_6 encore quelques cristaux plus grands.

Précipitation d'atropine par le carbonate de sodium enté.

Cette alcaloïde est une base plus forte, non pas à precipiter par le carbonate acide, bien par le carbonate de sodium.

Des triturations d'atropine cristalline avec du carbonate de sodium desséché (Na_2CO_3 avec $1H_2O$) furent appliquées comme réactifs, préparées de même manière que les triturations du carbonate acide de sodium avec la quinidine, mentionnées ci dessus.

La solubilité d'atropine dans l'eau est à peu près 1 : 500. La solution du sulfate dans l'eau 1 : 250, contient une quantité 1,5 : 500 de la base et donnera donc un précipité de la base. Le carbonate de sodium pur précipité la base en gouttelettes d'huile, tandis que les triturations du carbonate de sodium avec l'atropine donnent instanément de l'atropine cristalline. La trituration D_2 provoque plusieurs très petites aiguilles d'une grandeur de $\pm$ 50 μ, la trituration D_4 donne de belles aiguilles d'une quantité suffisante, d'une grandeur de $\pm$ 100 à 150 μ et D_6 donne de grandes aiguilles en nombre beuacoup plus petit, quelques-unes même d'une grandeur jusqu'à 500 (voir les fig.). Ici la trituration D_4 fut aussi choisie comme réactif le plus approprié; elle donne avec une solution plus concentrée du sulfate d'atropine (1 : 100) une opalescence, dans laquelle se produisent rapidement des aiguilles, quelques-unes d'une grandeur même jusqu'à 250 μ.

Des solutions au dessous de la limite de solubilité d'atropine, qui ne pourraient donner aucun précipité d'atropine avec une quantité équivalente de carbonate de sodium le donnent bien avec

un excès de réactif sous influence d'un excès d'ions OH. Ainsi une solution 1 : 500 donne plusieurs petites aiguilles d'une grandeur ± 50 et une solution 1 : 750 ne donne que quelques aiguilles jusqu'à ± 150 au contour de la gouttelette.

Une solution 1 : 2500 ne donne pas des aiguilles, mais en concentrant la solution peu près à sec on provoque qu'un peu d'huile au contour de la gouttelette, évidemment parceque la matière d'ente soit dissoute dans l'eau avant de pouvoir exécuter sa fonction.

La trituration D_4 du carbonate de sodium peut aussi être appliquée à obtenir des cristallisations des sublimés d'atropine. Il n'est pas nécessaire de transformer les sublimés, difficilement à cristalliser, dans un sel soluble. Il suffit de humecter le sublimé d'une petite gouttelette d'eau et d'y introduire un peu du carbonate de sodium inoculé. On apercevra presqu'aussitôt plusieurs d'aiguilles d'atropine, mais aussi d'huile, pas cristallisable, dans laquelle sont entassés les produits de décomposition, provenant de la sublimation.

Si toutefois on ne peut pas obtenir d'un sublimé impur, une cristallisation de celte manière, on peut être sûr que l'impureté est trop grande pour la provoquer et que d'aucune autre manière la cristallisation sera à forcer.

Le profit spécial de l'application de ces réactifs entés se fond sur leur caractère spécifique. Si l'on applique la trituration D_4 d'atropine avec du carbonate de sodium à une solution d'un sel de cocaïne, celle-ci ne donne pas — du moins pas plus vite que le carbonate de sodium pur — un précipité cristallin de l'alcaloïde. De même ce réactif inoculé de cocaïne ne réagit non plus avec une solution d'un sel d'atropine. Une collection de réactifs inoculés s'impose, lorsqu'on veut constater par application successive, si l'alcaloïde présumée sera présente.

Il me semblait intéressant de contrôler, jusqu'à quel point on peut diluer les triturations avec la matière d'ente, à ne plus pouvoir provoquer le fonctionnement de stimuler la cristallisation. Je choisis pour ce but l'identification de platine dans une solution aqueuse avec le chlorure de potassium. La précipitation cristalline de K_2PtCl_6 passe toujours promptement, soit immédiatement, soit — aux solutions diluées —, après quelques minutes de repos. Le chloroplatinate de potassium a donc une faculté de cristalliser excellente

et il ne doit auxun stimulant pour obtenir de beaux cristaux. Au contraire, si l'on ente le réactif KCl avec du K_2PtCl_6 cristallin en faisant des triturations, le K_2PtCl_6 apparait instanément, mais la cristallisation est tellement fine, qu'il est difficile d'en fixer la forme cristalline. Quoigu'il soit évidemment plus de désavantage que de profit d'appliquer du réactif inoculé pour l'identification du platine, ce cas sert très bien pour fixer la limite de l'influence de l'inoculation. Les triturations D_2 jusqu'à D_{10} furent préparées de manière ci dessus décrite. Une solution du chlorure de platine, d'une teneur de Pt de 0,1% contient moins de platine que corresponde avec la solubilité de K_2PtCl_6, c. à d. 1% correspondant avec 0,35% Pt, mais donne avec KCl comme réactif — après quelques minutes de repos — par l'excès de KCl, de beaux cristaux de K_2PtCl_6. Cette même solution de $PtCl_4$ donne avec le réactif KCl inoculé de D_2 à D_6 instanément des précipités égaux, très fins. A mesure d'utiliser une inoculation plus diluée les cristaux grandissent de D_7 à D_{10} (voir les fig.) et ils ont la grandeur normale dès D_{10}. Il est donc admis d'en conclure qu'il ne se trouve dès D_{10} aucune trace de matière d'ente (K_2PtCl_6) dans 1 mgr. du réactif (KCl).

Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924.

Von A. Benedetti-Pichler.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Fortsetzung.)

b) Bestimmung der Kationen (Metalle):

Wasserstoff: Siehe unter Gasanalyse u. Elementaranalyse.

Wasserstoff-Ionenkonzentration:[866] R. J. Wagner[867] setzt kleine Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf eine mit dem Indikator imprägnierte Kollodiumschicht und vergleicht die Färbungen unter dem Mikroskop. Derart ist PH noch auf 0,05 genau zu schätzen. L. v. Friedrich[868] bestimmt die Acidität in einem Tropfen Magensaft durch Tüpfeln auf Kongopapier. L. D. Felton[869] vergleicht die Färbung des Probetropfens mit der von Tröpfchen Pufferlösung, die mit einer Indikatorenreihe versetzt wurden, auf einer Milch-

---

[866] Ueber qualit. u. quant. Nachw. v. Säuren im Blut durch Best. v. Verteilungs-Gleichgewichten (von CO_2) durch Blutgasanalyse nach Barcroft sehe man H. Straub u. K. Meier, Biochem. Ztschr. 89, 156; Chem. Zentr. 1918, II, 680. I. Traube, Ber. 48, 947, (1915), benützt zur Best. d. Alkalität u. Acidität die Messung d. Oberflächenspannung. Große Verbreitung haben die kolorimetrischen Verfahren erlangt: Man sehe hiezu etwa Ramann u. Sallinger, Chem. Ztg. 47, 877 (1923); Ztschr. anal. Chem. 63, 292, über den Vergleich amerikanischer und Merckscher Indikatoren (außerdem über Theorie und Durchführung des Verfahrens); I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad 60, 949 (1923); Chem. Zentr. 1924, I, 507; über die Best. d. H-Jonenkonz. in Trink- und Seewasser mit Michaelis Indikatoren; zur Best. d. PH-Exponenten der Böden schlägt derselbe Verfasser, Chem. Weekblad 20, 675 (1923); Chem. Zentr. 1924, I, 955, vor, die Bodenauszüge vorher der Dialyse zu unterwerfen. Einen von Michaelis modifizierten Komparator n. d. Prinzip v. Walpole (M. M. 124) liefert E. Leitz, Berlin. Ueber die titrimetr. Best. d. freien Säure im Wein sehe man M. Ripper und F. Wohack, Chem. Zentralbl. 1919, II, 926. — S. Rebello, Arch. de med. legal 1, 308 (1922); Chem. Zentralbl. 1925, I, 2103, zieht mit Lackmus od. Bromthymolblau gefärbte Seidenfaden in tier. Gewebe ein, um den Eintritt des Todes festzustellen.

[867] Biochem. Ztschr. 74, 239; Chem. Zentralbl. 1916, II, 75.

[868] Dtsch. med. Wochenschr. 47, 1258 (1921); Chem. Zentr. 1922, II, 66.

[869] Journ. Biol. Chem. 46, 299; Chem. Zentralbl. 1921, IV. 398. Siehe auch J. H. Brown, Chem. Zentralbl. 1924, II, 1376 und G. A. Buckmaster, Chem. Zentralbl. 1924, II, 739.

glasplatte, während Holló und Weiß[870] die mit Indikator (Neutralrot) versetzte Probe (1 ccm Blut) in einem kurzen Reagenzgläschen mit flachem Boden mit einer bekannten Phosphatlösung vergleichen, die so lange aus einer Mikrobürette mit verdünnter Salzsäure versetzt wird, bis sie den gleichen Farbton wie die Probe zeigt. A. Stutzer und W. Haupt[871] bestimmen kleine Mengen Säure, bzw. Base nach Jodid-Jodat-Zusatz jodometrisch.

Kalium: Liegen die Alkalien als Chloride vor, so bestimmt man das Kalium am einfachsten nach dem üblichen Verfahren als Chloroplatinat;[872] von mehreren Seiten wurde die Fällung als Kaliumkobaltinitrit auszuwerten versucht. Hamburger[873] und auch E. Sherill[874] zentrifugieren die Fällung und messen die Niederschlagsäule. B. Kramer und Tisdall[875] fällen das Kobaltgelb direkt aus 1 ccm (eventuell mit Trichloressigsäure enteiweißtem) Serum; das abzentrifugierte Salz wird durch einen Ueberschuß von n/100 Permanganat oxydiert, der dann mit Oxalsäure zurückgemessen wird. Genauigkeit $\pm$ 5%. S. W. Clausen[876] sammelt das Komplexsalz im Goochtiegel, zersetzt mit Natronlauge, zentrifugiert und titriert einen aliquoten Teil der klaren Lösung mit n/50 $KMnO_4$. Analog geht A. P. Briggs[877] vor, der jedoch das in der Natronlauge gelöste Nitrit nach Doisy und Bell mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin reagieren läßt und hierauf kolorimetriert. Das Kobaltgelb kann übrigens nach dem Waschen mit verdünnter Essigsäure und Alkohol, und Trocknen bei 105° auch gewogen werden.[878] Die Fällung des Kaliums als Fischersches Salz ist für

---

[870] Klin. Wochenschr. 2, 2210 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 436, Vgl. J. A. Hawkins, Journ. Biol. Chem. 57, 493; Chem. Zentr. 1923, IV, 1001.

[871] Biochem. Ztschr. 69, 305; Chem. Zentralbl. 1915, II, 163.

[872] E. Gartner, Monatsh. Chem. 41, 489 (1920); H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 372 (1924). R. Strebinger, Oest Chem.-Ztg. 21, 74 (1918), macht aufmerksam, daß man durch ammoniakhaltige Luft oder Wasser zu hohe Resultate erhält. D. Olmer, Payan und Berthier, Chem. Zentralbl. 1923, II, 510, bedienen sich einer Modifikation des Verfahrens von Finkener-Neubauer. Ueber die Best. als Perchlorat siehe Gartner, Monatsh. Chem. 41, 494 (1920).

[873] Biochem. Ztschr. 71, 415; 74, 414; Chem. Zentr. 1916, I, 35.

[874] Americ. Fertilizer 54, 39; Chem. Zentralbl. 1921, IV. 558.

[875] Journ. Biol. Chem. 46, 339; Chem. Zentr. 1921, IV, 94; M. M. 56, Min. Meth. 51.

[876] Journ. Biol. Chem. 36, 479 (1918); Chem. Zentr. 1919, II, 651.

[877] Ebenda 57, 351; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 1000.

[878] A. Benedetti-Pichler, Ztschr. anal. Chem. 64, 430 (1924).

den Mikrochemiker insofern sehr vorteilhaft, als die Anwesenheit von Sulfat-, Phosphat- und Magnesiumionen nicht oder nicht wesentlich stört und außerdem der Niederschlag ziemlich schwerlöslich ist. Doch ist vor Augen zu behalten, daß der Niederschlag von den Fällungsbedingungen abhängige, wechselnde Mengen von Natriumkobaltinitrit enthält. Einerlei, nach welchem besonderen Verfahren die Menge des Niederschlags bestimmt wird, erhält man nur dann richtige Zahlen, wenn man die Bedingungen, unter denen die Fällung erfolgt, konstant hält, oder ihrem Wechsel durch den Gebrauch empirischer Faktoren bei der Berechnung der Resultate begegnet.[879]

Rubidium und Cäsium: E. Suschnig[880] bestimmt Rubidium, bzw. Cäsium in Gold-Silber-Tripelchloriden, indem er mit Hydrazin reduziert und nach dem Abzentrifugieren der Edelmetalle die das Alkalimetall enthaltende Lösung eindampft, in einen Tiegel überführt und als Sulfat wägt. Zur Ueberführung der sauren Sulfate in neutrale wurde mit Ammoniak unter Zusatz von Alkohol abgeraucht.

Ammonium:[881] Bei Abwesenheit störender Stoffe ließe sich die Bestimmung mit Platinchlorid ohne weiteres gravimetrisch durchführen. In der Regel wird man Ammonsalze mit Lauge destillieren und das übergehende NH_3 titrimetrisch[882] oder kolorimetrisch bestimmen. Doch wird auch die kolorimetrische bzw. nephelometrische Bestimmung mit Neßlerschem Reagenz häufig in der Originallösung angängig sein. So extrahiert Poul Iversen[883] zur Bestimmung des im Blute präformierten Ammoniaks das Blutblättchen mit Uranyllösung, die hierauf mit Barytwasser versetzt im Vakuum bei 40° C. unter langsamem Luftdurchsaugen destilliert wird. Das übergehende NH_3 wird in n/200 Schwefelsäure aufgefangen und jodometrisch titriert. Pincussen und Mom-

---

[879] Genaueres bei Hamburger und A. Benedetti-Pichler, l. c.

[880] Monatsh. Chem. 42, 400 (1921).

[881] Vgl. auch unter Elementaranalyse: Kjeldahlbestimmungen.

[882] Ueber die acidimetrische Titration des Ammoniaks sehe man z. B. F. Pilch, Monatsh. Chem. 32, 23 (1911), F. Pregl, O. M. 115 und E. Abderhalden und Fodor, Ztschr. physiol. Chem. 98, 190 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, I, 911, über die jodometrische Titration I. Bang, Blut U. 17. Ueber die Vor- und Nachteile der Jodo-Acidimetrie vgl. man L. Michaelis u. M. Maeda, Aichi Journ. Exp. Med. 1, 51 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 867, und F. Pregl, O. M. 121.

[883] Blut. U. 28; M. M. 71.

ferratos-Floros[884] versetzen 5 ccm mit Kaliumoxalat ungerinnbar gemachten Blutes in einem 25 ccm-Kölbchen mit einem Tropfen Natronlauge und mit Alkohol, füllen zur Marke auf, filtrieren vom gefällten Eiweiß in ein trockenes Gefäß, in dem sich ein Tropfen Schwefelsäure befindet, ab und destillieren 20 ccm des Filtrats (nach Folin, Folin-Farmer bzw. Folin-Denis) unter Zusatz von Sodalösung und Luftdurchleiten. Das in n/50 Schwefelsäure aufgefangene Ammoniak wird nach Pregl titriert. Zur Bestimmung des Ammoniaks in (2 ccm) Harn geht L. Pincussohn ganz analog vor; das Destillat wird entweder acidimetrisch titriert[885] oder neßlerisiert.[886] Nach M. Hara[887] ist das Enteiweißen vor dem Durchlüften in alkalischer Lösung notwendig, da man sonst durch Ammoniakabspaltung aus dem Eiweiß zu hohe Werte erhält; diesem Befund tragen auch die angegebenen Methoden bereits Rechnung. — Ueber die Bestimmung des Ammoniaks im Harn durch direkte Neßlerisation nach Entfernung von Kreatinin, Harnsäure und Phenolen durch Schütteln mit Blutkohle sehe man Folin-Denis.[888] Gad-Andresen[889] destilliert aus 1 ccm Blut, das mit Borat und NaOH versetzt worden war, das Ammoniak in einem besonderen Apparat durch Luftdurchleiten bei 25° bis zum Eintrocknen der Flüssigkeit in n/5 Schwefelsäure über; das übergegangene Ammoniak wird mit Bromlauge gasvolumetrisch im Krogh schen Mikrorespirometer bestimmt.

Natrium: Berichterstatter wägt Kalium und Natrium zusammen als Sulfate, bestimmt aus der Lösung derselben das Kalium, worauf sich das Natrium mit ziemlicher Genauigkeit berechnen läßt.[890] Bei Anwesenheit von wenig Natrium neben viel Kalium wird man besser eine direkte Methode anwenden, als welche die Fällung

---

[884] Biochem. Ztschr. 125, 47 (1921). — G. D. Barnett, Journ. Biol. Chem. 29, 459; Chem. Zentralbl. 1922, II, 502, titiert mit n/200-Lösungen.

[885] M. M. 21.

[886] Biochem. Ztschr. 99, 267 (1919).

[887] Journ. of Biochem. 2, 473 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1568.

[888] Journ. Biol. Chem. 26, 497 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 825. — Folin u. Bell, ebenda 29, 329 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, II, 771, arbeiten mit Permutit als Absorptionsmittel. — Hiezu noch Folin-Wu, Chem. Zentralbl. 1920, IV, 459, R. V. Stanford, ebenda 1924, I, 1565 und Folin, ebenda 1924, II, 1252, ferner A. Kolb, Chem. Ztg. 48, 557; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1720.

[889] Journ. Biol. Chem. 51, 367; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 13.

[890] Ztschr. anal. Chem. 64, 429 (1924).

als Natriumpyroantimonat geeignet erscheint, ein Verfahren, das von verschiedenen Seiten für biologische Zwecke verwandt wurde. B. Kramer und F. F. Tisdall,[891] A. P. Briggs[892] und M. Richter-Quittner[893] trocknen und wägen den Niederschlag. Letztere geht derart vor, daß sie 5 ccm Blut auf 100 ccm verdünnt der Ultrafiltration unterwirft, in einem aliquoten Teil des des Filtrats die Phosphorsäure mit Ferrihydroxyd, hierauf das Kalzium als Oxalat fällt, durch Eindampfen und Glühen die Ammonsalze entfernt, worauf die Lösung des Glührückstandes mit $K_2H_2Sb_2O_7$ gefällt wird. H. Müller[894] titriert das Antimon der Fällung jodometrisch. Geringe Mengen von Verunreinigungen, die im Natriumchlorid enthalten sind, werden nach H. Murschhauser[895] durch die Beobachtung der Beeinflussung der Mutorotation der Glukose erkannt und gemessen. Ueber die Halbmikrobestimmung des Kochsalzes in Butter und Speisefetten sehe man H. Lührig.[896]

Lithium: A. Keilholz[897] verdünnt die zu untersuchende Lösung so lange, bis die Lithiumlinie eben noch im Spektroskop (Zerstäubung mit dem elektrischen Funken) wahrnehmbar ist. Die Verdünnung beträgt dann 1:3 Millionen, woraus sich der ursprüngliche Gehalt berechnen läßt.

Magnesium:[898] Die gravimetrische Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat bietet keinerlei Schwierigkeiten.[899] Wenn A. Hirth[900] das Magnesium-Ammon-Phosphat über die Phosphor-Ammon-Molybdänverbindung ins Barium-Phosphormolybdat überführt, das dann gewogen wird, so liegt ein eventueller Vorteil dieses umständlichen Verfahrens nur im höheren Molekulargewicht dieser Wägungsform. L. Dienes[901] überführt das Magnesium-

---

[891] Bestimmung i. d. Serumasche, später im mit Trichloressigsäure enteiweißtem Serum: Journ. Biol. Chem. 46, 467; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 229. — M. M. 59; Min. Meth. 50.

[892] Journ. Biol. Chem. 57, 351; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 1000.

[893] Biochem. Ztschr. 133, 420 (1922).

[894] Diese Ztschr. 2, 71 u. 163, und Bálint u. Petow, ebenda 2, 164.

[895] Biochem. Ztschr. 125, 158 (1921).

[896] Pharm. Zentralh. 63, 505 (1922); Chem. Zentr. 1923, II, 759.

[897] Pharm. Weekblad 58, 1482; Chem. Zentralbl. 1922, II, 113.

[898] Siehe auch diese Ztschr. 2, 85 und Denigès unter qualit. Analyse, Abschnitt Magnesium.

[899] F. Emich, Prakt. 155 und H. Häusler, Ztschr. anal. Chem 64, 372 (1924).

[900] C. r. soc. de biologie 88, 460 (1923); Chem. Zentr. 1923, II, 1099.

[901] Biochem. Ztschr. 95, 131; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 524.

Ammon-Phosphat in phosphormolybdänsaures Ammon und titriert dieses mit Natronlauge. Auch die Titration der Magnesiumlösungen mit Natriumoleat ist nach diesem Autor geeignet.[902] Mc. Kim Mariott und Howland[903] fällen das Kalzium als Oxalat, das Magnesium als Phosphat, lösen die Niederschläge in n/5 Salzsäure und messen kolorimetrisch die Entfärbung von Ferrirhodanat durch diese Lösungen. 0,1 mg Ca sind auf 2% genau, 0,02 mg Mg derart auf 5% genau zu bestimmen. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung der Phosphate im Blutserum. F. S. Hammet und Adams[904] benutzen die Methode von Bell und Doisy,[905] um den Phosphor der Magnesium-Ammon-Phosphatfällung kolorimetrisch zu bestimmen. Nephelometrische Methoden, die auf der Fällung der Lösung dieses Niederschlages mit einem Strychnin-Molybdänreagenz beruhen, beschreiben W. R. Bloor,[906] W. Denis[907] und St. Gadient.[908]

Kalzium: Die gravimetrische Bestimmung erfolgt in einfacher Weise durch Fällen als Oxalat.[909] Trocknen bei 100 bis 110° und Wägen als $CaC_2O_4 . H_2O$.[910] Die Trennung vom Magnesium mittelst der Oxalatfällung gelingt am besten nach der Vorschrift von Th. W. Richards, Mc. Caffrey und Bisbee;[911] die Güte der Trennung hängt aber vom Verhältnis des Kalziums zum Magnesium ab; beim Verhältnis Ca : Mg = 1 : 50 wird man kaum

---

[902] Vgl. Berczeller, Kolloidchemisches z. Härtebest. d. Wassers, Biochem. Ztschr. 84, 149; Chem. Zentralbl. 1918, I, 469, und die Mikrobestimmung d. Fettes nach Bang, Methoden z. Mikrobest. einiger Blutbestandteile, S. 48 (Wiesbaden, 1916).

[903] Journ. Biol. Chem. 32, 233 (1917); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 628. — Hiezu B. Kramer u. F. F. Tisdall, ebenda 47, 475 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 401; Min. Meth. 54.

[904] Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1194.

[905] Siehe unter Phosphorsäure.

[906] Journ. Biol. Chem. 36, 33 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, II, 396. — Hiezu Pouget u. Chouchak, Chem. Zentralbl. 1909, I, 1040.

[907] Journ. Biol. Chem. 41, 363 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 114.

[908] Helv. chim. acta 6, 729 (1923); diese Ztschr. 1, 60.

[909] Ueber die Löslichkeit des Kalziumoxalats im Wasser und ihren Einfluß auf Mikrobestimmungen siehe Mestrezat Bull. de la soc. de chim. biol. 5, 263 (1923); Chem. Zentr. 1924, II, 378.

[910] E. Gartner, Monatsh. Chem. 41, 494, 495 (1920); H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 371 (1924).

[911] Ztschr. anorg. Chem. 28, 71 (1901); Ztschr. anal. Chem. 41, 50 (1902).

mehr brauchbare Zahlen erhalten.[912] Wird die einmalige Fällung in der Kälte vorgenommen, so findet man weitaus zu viel Kalzium. H. Lieb und Loewi[913] fällen die ammoniakalische, ammonsalzhaltige Lösung mit Ammonoxalat und Ammonchlorid, sammeln den Niederschlag nach fünfstündigem Stehen im Halogenfilterröhrchen, trocknen und wägen. De Waard,[914] L. Dienes,[915] Kramer und Tisdall,[916] Kramer und Howland,[917] J. O. Halverson und Bergeim,[918] G. W. Clark[919] titrieren das ausgefällte Kalziumoxalat oxydiometrisch. Doch kann die oxydiometrische Titration wegen des zur Erkennung des Endpunktes nötigen, nicht unbeträchtlichen Permanganatüberschusses, der bei Mikrotitrationen verhältnismäßig eher ansteigt als abnimmt, nicht sehr genau ausfallen. Die Fällung des Oxalats aus Blut, Serum, Plasma, Milch, Liquor cerebrospinalis, Harn wird teils nach vorheriger Veraschung, teils nach Enteiweißung, ja aus Serum sogar ohne diese direkt vorgenommen.[920] W. H. Jansen[921] und A. Hirth[922] verglühen das Oxalat zu Oxyd und titrieren dieses mit Säure. Doch soll das Jansensche Verfahren im Blut um 5% zu niedrige Kalziumgehalte finden lassen.[923] Desgleichen gibt das kolorimetrische Verfahren von Marriot und Howland[924] nach H. Labbé und de

[912] A. Benedetti-Pichler, Ztschr. anal. Chem. 64, 420 (1924). Vgl. G. Luff, ebenda 65, 439; Chem. Zentralbl. 1925, I, 2639.

[913] Unters. über d. Ca-Abgabe von seiten d. Herzens: Pflügers Arch. d. ges. Physiol. 173, 152 (1918).

[914] Biochem. Ztschr. 97, 176 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 1032.

[915] Biochem. Ztschr. 95, 131 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 524.

[916] Journ. Biol. Chem. 47, 475 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 401; Min. Meth. 53. — Hiezu F. F. Tisdall, Journ. Biol. Chem. 56, 439; Chem. Zentr. 1923, IV, 766. — J. Dittrich, Chem. Zentralbl. 1924, II, 489, bestimmte den Ca-Gehalt der Galle nach diesem Verfahren.

[917] Journ. Biol. Chem. 43, 35; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 599.

[918] Journ. Biol. Chem. 32, 159 (1917); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 629.

[919] Journ. Biol. Chem. 49, 487 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 1156.

[920] Z. B. de Waard, Biochem. Ztschr. 97, 186 (1919); hiezu einerseits Blühdorn u. Genck, ebenda 135, 581, andererseits Hirth u. Klotz, C r. soc. de biologie 89, 49 (1923). Chem. Zentralbl. 1919, IV, 1032; 1923, IV, 7; 1924, I, 367.

[921] Ztschr. physiol. Chem. 101, 176 (1918); Chem. Zentr. 1918, I, 869.

[922] C. r. soc. de biologie 88, 458 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, II, 1099.

[923] Journ. Pharm. et Chim. [7], 24, 247 (1921); Chem. Zentr. 1922, II, 113.

[924] Siehe unter Magnesium.

Toni[923] Abweichungen bis zu 8%. Das Verfahren von Laidlaw und Payne[925] beruht auf der Ueberführung des Kalziumoxalats ins Alizarinat, das nach dem Lösen in Salzsäure und Alkohol kolorimetrisch gemessen wird. Nephelometrische Verfahren[926] wurden von H. Lymann[927] und von P. Rona und Kleinmann[928] ausgearbeitet. Ersterer enteiweißt zur Bestimmung in Blut, Milch und Harn mit Trichloressigsäure, fällt zunächst als Oxalat, löst dieses in Salpetersäure, fällt mit Ammonstearat und vergleicht mit einer Kalkseifentrübung; die beiden letzteren Autoren veraschen Blut (1 ccm), lösen die Asche in wenigen Tropfen Normalsalzsäure, machen mit Ammoniak alkalisch und fällen mit Natrium-sulfo-ricinicum, worauf mit einer gleichbehandelten Standard-Kalziumlösung verglichen wird. Durchschnittlicher Fehler des letzteren Verfahrens 0,7%.

Barium: Die gravimetrische Bestimmung als Chromat oder Sulfat bietet keinerlei Schwierigkeiten.[929]

Aluminium: Ragnar Berg[930] bespricht die Schwierigkeiten bei der Bestimmung kleiner Mengen Aluminium und Eisen in großen Mengen organischer Substanzen (Nahrungsmittel, Organe) und teilt seine Erfahrungen mit. Die kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums kann mittels einer kleinen Abänderung des im qualitativen Teil beschriebenen Atackschen Nachweises[931] erfolgen.

Eisen:[932] Die gravimetrische Bestimmung als Oxyd erfolgt analog dem Makroverfahren.[933] A. Brukl[934] titriert das Eisen mit

---

[925] Biochemical Journ. 16, 494 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1159.

[926] Siehe auch diese Ztschr. 2, 85.

[927] Journ. Biol. Chem. 29, 169; Chem. Zentralbl. 1917, II, 772. — J. Holker, Biochemical Journ. 15, 232; Chem. Zentralbl. 1922, II, 355, versucht die Oxalatfällung m. seinem Opazimeter nephlom. auszuwerten.

[928] Biochem. Ztschr. 137, 157; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 83.

[929] E. Gartner, Monatsh. Chem. 41, 494 (1920); H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 371 (1924); F. Emich, Prakt. 155. Siehe a. unter H_2SO_4.

[930] Chem. Ztg. 41, 50; Chem. Zentralbl. 1917, I, 693.

[931] Hiezu A. Keilholz, Pharm. Weekblad 58, 1482; Chem. Zentralbl. 1922, II, 113.

[932] Siehe auch A. Policard unter qualit. Analyse, Biochemie tier. Stoffe, ferner R. Berg unter Aluminium.

[933] R. Strebinger, Oest. Chem. Ztg. 21, 74 (1918); H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 371 (1924).

[934] Diese Ztschr. 1, 54 (1923).

Titanchlorid, G. Fontès und Thivolle[935] bestimmen es molybdo-manganimetrisch. Zur kolorimetrischen Bestimmung mittels der Ferrirhodanidfärbung verdünnt A. L. Brown[936] 0,5 ccm Blut mit 4 ccm Wasser, setzt 1 ccm konz. HCl und 10 mg $KClO_3$ zu und erhitzt 15 Minuten am Wasserbad, wodurch das Eiweiß gefällt und das Eisen in Lösung gebracht wird.

Chrom: Chromate fällt R. Strebinger[937] als Mercurochromat und wägt das durch Erhitzen daraus erhaltene Chromioxyd.

Zirkon: Mikro-Rückstandsbestimmungen von Zirkonpikraten hat Steidler[938] ausgeführt.

Zink: A. Keilholz[939] scheidet das Zink aus essigsaurer Lösung elektrolytisch ab. G. Spacu und Ripan[940] versetzen die zu untersuchende Lösung in einem scheidetrichterähnlichem Gefäß unter Schütteln mit einem Ueberschuß von festem Ammonrhodanat, geben hierauf 1 bis 2 Tropfen Pyridin und nach Bildung des Niederschlages von $Zn\,Py_2(CNS)_2$ noch 2 bis 3 Tropfen Chloroform zu, welch letzteres den Niederschlag aufnimmt. Das Ausziehen mit Chloroform wird zwei- bis dreimal wiederholt, das Chloroform bei 80° verdampft und der Rückstand gewogen. Kleine Mengen Zink, Kupfer, Kobalt und Nickel isolieren G. Bertrand und Mokragnatz[941] aus Ackererde und Pflanzenaschen, indem sie mit Salzsäure extrahieren, dann in einen Ammoniaküberschuß eingießen (eventuell das Mn durch Wasserstoffsuperoxyd ausfällen) und die klare ammoniakalische Lösung mit Kalkmilch kochen, wobei die obengenannten Elemente gefällt werden.

---

[935] C. r. soc. de biologie 88, 752; 89, 587; Bull. Soc. Chim. de France [4] 33, 840; 35, 641; Chem. Zentralbl. 1923, II, 1236; IV, 975 u. 701; 1924, II, 732; diese Ztschr. 1, 92.

[936] Journ. Americ. Chem. Soc. 44, 423 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 530. — Siehe auch D. v. Deseö, diese Ztschr. 2, 166 und I. N. Kugelmaß, Bull. de la soc. de chim. biol. 4, 577 (1922); Chem. Zentralbl. 1924, II, 375, über die kolorim. Eisenbest. in kolloiden Lösungen (Blut, Milch, Harn, Trinkwasser).

[937] Oest. Chem. Ztg. 21, 75 (1918).

[938] Diese Ztschr. 2, 133 ff.

[939] Pharm. Weekblad 58, 1482; Chem. Zentralbl. 1922, II, 113. — Vgl. Neumann-Spallart, diese Ztschr. 2, 158.

[940] Bulet. Societ. de Stiinte din Cluj 1, 576; Chem. Zentr. 1923, IV, 185.

[941] Bull. Soc. Chim. de France [4] 33, 1539 (1923); Chem. Zentr. 1924, I, 2459.

Kobalt:[942] C. Brenner[943] titriert das Kobalt in ammoniakalischer, ammonsalzhaltiger Lösung mit einer sodaalkalischen Lösung von nitroso-chromotropsaurem Natrium. Farbenumschlag: blau in rot; Fehler bis 9% (relativ).

Nickel:[942] Die Bestimmung als Dimethylgloximfällung bietet dem Mikrochemiker keine besonderen Schwierigkeiten.[944] Die titrimetrische Bestimmung soll nach C. Brenner[945] mit Nitroso-Chromotropsäure möglich sein.

Kupfer:[942] Ist man im Besitz des Pregl schen Elektrolysenapparats,[946] so bestimmt man das Kupfer am einfachsten elektrolytisch[947] und erzielt dabei gleichzeitig eine quantitative Trennung von der Mehrzahl aller Elemente. Das Gewicht des Kupferniederschlages ist nach F. Pregl auf 5 γ reproduzierbar. Die Elektrolyse kann in schwefelsaurer[948] und auch in schwach salpetersaurer[949] Lösung vorgenommen werden. Bei Anwesenheit organischer Substanzen verascht F. Pregl vorher mit Schwefelsäure und Salpetersäure im Kjeldahlkölbchen. Zur gravimetrischen Bestimmung wurden ferner die Fällungen mit Schwefelwasserstoff,[950] Kalilauge,[951] Rhodanid und schwefeliger Säure,[952] Cupferron[953] und Benzoinoxim[954] benutzt. Zur Trennung von Nickel und Kupfer fällen R. Strebinger und J. Pollak[955] zunächst das Nickel mit Dimethylglyoxim; im Filtrat wird das Kupfer als Benzoin-

---

[942] Siehe auch unter Zink.

[943] Helv. chim. acta 3, 90 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, II, 628.

[944] R. Strebinger, Oest. Chem. Ztg. 21, 73 (1918); E. Gartner, Monatsh. Chem. 41, 489 (1920); H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 370 (1924); J. Pollak, über die Grenzen d. Verwendbarkeit: diese Ztschr. 2, 17 (1924).

[945] Helv. chim. acta 3, 94 unten (1920).

[946] Siehe Allgemeine Mikrochemie, Elektrolyse.

[947] Vgl. z. B. A. Keilholz, Chem. Zentralbl. 1922, II, 113.

[948] F. Pregl, O. M. 164.

[949] A. Benedetti-Pichler, Ztschr. anal. Chem. 62, 321 (1923); diese Ztschr. 1, 93 (1923).

[950] R. Strebinger, Oest. Chem. Ztg. 21, 75 (1918).

[951] Derselbe, ebenda S. 76; A. Benedetti-Pichler, Ztschr. anal. Chem. 64, 419 (1924).

[952] E. Gartner, Monatsh. Chem. 41, 495 (1920).

[953] H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 371 (1924).

[954] R. Strebinger, diese Ztschr. 1, 72 (1923).

[955] Diese Ztschr. 2, 125 (1924).

oximkomplex abgeschieden. Fontès und Thivolle[956] scheiden das Kupfer entweder elektrolytisch nach F. Pregl ab oder fällen (Abwesenheit von Co und Fe unbedingt erforderlich) es durch eine 4%ige Lösung von Nitrosonaphthol in Essigsäure, worauf der Niederschlag mit dem Filter in der Pregl schen Mikromuffel verascht und das resultierende Kupferoxyd durch Wasserstoff reduziert wird. Das metallische Kupfer wird in Molybdän-Phosphorsäurelösung aufgelöst und die entstehende Blaufärbung mit Kaliumpermanganat titriert. C. Brenner[957] titriert in ammoniakalischer Lösung mit einer sodaalkalischen Lösung von Diamantschwarz F oder von Nitroso-chromotropsäure (Farbenumschläge: rot-blau, bzw. rosa-braun). Zur kolorimetrischen Bestimmung verwenden R. und H. Imbert und Pilgrain[958] die Blaufärbung der Schönbeinschen Reaktion, A. Keilholz[959] die Braunfärbung mit Kaliumferrocyanid.

Wismut: Hier wären nur kolorimetrische Methoden anzuführen, deren eine auf der Molybdän-Phosphorsäure-Reduktion basiert,[960] während zwei Verfahren auf die Chinin-jodobismutit-Bildung aufgebaut sind: Und zwar kolorimetrieren L. Cuny und Poirot[961] die kolloide Fällung des Bismutits (freie Salz-, Schwefel- und Essigsäure, Nitrite, Ag, Hg, Pb, Sn, Sb, Cu, Cd und Ferrisalze stören). C. E. Laporte[962] versetzt 10 ccm der wismuthaltigen Lösung mit 2 ccm Reagenz nach Aubry-Leger und schüttelt mit 8 ccm Aceton: In der so erhaltenen gelben Lösung des Jodobismutits sind kolorimetrisch 1 bis 0,1 mg Bi auf 2 bis 3% genau zu bestimmen.

Polonium: Nach Injektion desselben wird es von Lattès u. Lacassagne[963] derart in Organen bestimmt, daß sie 10 bis 15 g derselben mit Kaliumchlorat und Salzsäure zerstören, die Lösung

[956] Bull. Soc. Chim. de France [4] 33, 840; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 701.

[957] Helv. chim. acta 3, 95 (1920).

[958] Bull. Soc. Chim. de France [4] 35, 60; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1979.

[959] Chem. Zentralbl. 1922, II, 113; vgl. unter: Qualit. Analyse, Cu.

[960] Kürthy u. H. Müller, referiert diese Ztschr. 2, 163 (1924).

[961] Journ. Pharm. et Chim. [7] 28, 215 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1419.

[962] Journ. Pharm. et Chim. [7] 28, 304 (1923); Chem. Zentr. 1924, I, 2531.

[963] Compt. rend. 178, 630; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1982.

20 Minuten mit einem Silberblech kochen und die Ionisation des auf dem Blech niedergeschlagenen Poloniums elektrometrisch in einer Ionisationskammer messen. Derart sind noch 10^{-3} U.E.S. pro gramm (Organ?) zu bestimmen.

Quecksilber: Die gravimetrische Bestimmung als Sulfid bietet keine Schwierigkeiten.[964] Lomholt und Christiansen[965] änderten ihr Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen insofern ab, als sie nunmehr die Nernstwage verwenden und die Elektrolyse in einem reagenzglasähnlichen Gefäß vornehmen, das in der Nähe des Bodens ein Zuleitungsrohr angesetzt erhält, durch das während der Elektrolyse Luft durch die Flüssigkeit geleitet wird; das zunächst als Sulfid gefällte Quecksilber wird in einem besonderen Trichter mit Asbestfilterschicht gesammelt, in welchem es unter Anwendung einer geringen Säuremenge wieder in Lösung gebracht werden kann.

Blei: W. Denis und Minot[966] veraschen Harn, Kot und Gewebe durch Schmelzen mit Natronsalpeter und fällen aus dem salzsauren Auszug das Bleisulfid. Dieses wird in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Blei elektrolytisch als Bleisuperoxyd abgeschieden und jodometrisch bestimmt. Ueber eine eigentümliche Fehlerquelle lese man die zitierte Literatur nach. Lötmetall löst R. Strebinger[967] in Schwefelsäure und wägt das gebildete Bleisulfat (Trennung von Zinn!).

Silber:[968] Die gravimetrische Bestimmung als Halogenid gehört wohl zu den einfachsten Aufgaben der mikrochemischen Gewichtsanalyse;[969] zur Trennung vom Kupfer eignet sich die Fällung als Chlorid[970] in schwach salpetersaurer Lösung. Mit der Gold-Silber-Trennung haben sich E. Suschnig[971] und zuletzt J. Vogel[972] anläßlich der Untersuchung von Cäsium-(Rubidium-)

---

[964] E. Gartner, Monatsh. Chem. 41, 489, 494 (1920); H. Häusler, Ztschr. anal. Chem. 64, 370 (1924); F. Emich, Prakt. 155.

[965] Biochem. Ztschr. 81, 356 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, II, 194.

[966] Journ. Biol. Chem. 38, 449 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, III, 680.

[967] Oest. Chem.-Ztg. 21, 76 (1918).

[968] Ueber elektrolytische Best. diese Ztschr. 2, 157 (1924).

[969] R. Strebinger, Oest. Chem.-Ztg. 21, 73 (1918); E. Gartner, Monatsh. Chem. 41, 488 (1920). — Vgl. auch d. Best. d. Halogene.

[970] R. Strebinger, Oest. Chem.-Ztg. 21, 75 (1918); A. Benedetti-Pichler, Ztschr. anal. Chem. 64, 418 (1924).

[971] Monatsh. Chem. 42, 400 (1921).

[972] Bisher unveröffentlicht.

Gold-Silber-Tripelhalogeniden beschäftigt. Gold und Silber wurden zusammen in ammoniakalischer Lösung durch Hydrazinsulfat abgeschieden und gewogen, hierauf der Metallschwamm zur Lösung des Silbers mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Das zurückbleibende Gold wurde wiederum gewogen, das Silber ergab sich aus der Differenz. Suschnig arbeitete mit dem von Gartner beschriebenen Sedimentierröhrchen, Vogel mit dem Emichschen Filterstäbchen.

Zinn: R. Strebinger[973] fällt das Zinn durch Zusatz von Ammonsulfid und Schwefelsäure als Sulfid, führt durch Rösten ins Dioxyd über und wägt dieses. Ueber die Analyse geringer Mengen von Zinn-, bzw. Antimonwasserstoff, die durch große Mengen von Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind, berichten F. Paneth, Johannsen und Matthies.[974]

Antimon:[975] A. Brukl[976] titriert das Antimon jodometrisch. Aus salzsauer gemachtem Harn fällen W. Beam und Freak[977] das Antimon durch Einbringen eines Kupferstreifens auf diesem aus, lösen es hierauf in alkalischem Permanganat, filtrieren, säuern mit Salzsäure an, reduzieren mit Schwefeldioxyd, versetzen mit Gummilösung und leiten Schwefelwasserstoff ein. Die Messung erfolgt durch kolorimetrischen Vergleich mit einer gleichbehandelten Brechweinsteinlösung von bekanntem Gehalt.

Arsen:[978] Ueber die gravimetrische Bestimmung als Arsentrisulfid sehe man R. Strebinger;[979] H. Lieb[980] fällt die Arsensäure mit Magnesiamixtur und wägt als Magnesiumpyroarseniat. A. Keilholz[981] löst die Arsenspiegel entweder nach Berntrop in Kaliumbichromat-Schwefelsäure und ermittelt den Bichromatüberschuß jodometrisch, oder er löst nach Ramberg in n/2000-Jodlösung, wobei der Umschlag deutlicher hervortritt und Verunreinigungen weniger stören. A. Brukl[982] titriert die arsenige

---

973 Oest. Chem.-Ztg. 21, 76 (1918).
974 Ber. 55, 769 (1922).
975 Ueber SbH3 vgl. u. Zinn.
976 Diese Ztschr. 1, 54 (1923).
977 Analyst. 44, 196; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 649.
978 Siehe auch unter „Elementaranalyse".
979 Oest. Chem.-Ztg. 21, 74 (1918).
980 Biol. A. M. Abt. 1, T. 3, S. 388; O. M. 158; diese Ztschr. 2, 80.
981 Pharm. Weekblad 58, 1482 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 112.
982 Diese Ztschr. 1, 54 (1923).

Säure in bikarbonatalkalischer Lösung mit n/500-Jodlösung. Zur Bestimmung des Arsens in Harn, Blut und Körperflüssigkeiten empfiehlt H. Engleson[983] das Verfahren von Ramberg-Sjöström,[984] wonach die organische Substanz mit Schwefelsäure und Salpetersäure verbrannt wird, worauf die Isolierung und Ueberführung des Arsens in die dreiwertige Form durch Destillation mit Salzsäure, Hydrazinsulfat und Kaliumbromid erfolgt. Zur Titration kleiner Mengen Arsens wurde von den Genannten die Bromatmethode von St. Györy[985] ausgebaut. H. Führer[986] zerstört die organische Substanz mit Permanganat, destilliert das Arsen nach Schneider und Fyfe ab und bestimmt es im Destillat kolorimetrisch nach Gutzeit-Flückiger-Smith.[987]

Gold:[988] K. Fuchs[989] scheidet das Gold elektrolytisch aus zyankalischer Lösung ab. W. B. Pollard[990] löst die Probe, die bis 5 mg Gold enthalten darf, in einem Erlenmeyerkölbchen in 2 ccm Königswasser, entfernt die Hauptmenge der Säure durch Einengen auf 2 bis 3 Tropfen, gibt hierauf 2 ccm 1%ige Formaldehydlösung zu, entfernt die auftretenden Gase durch Lufteinblasen und läßt dann zwei Stunden stehen. Hierauf wird mit einer Lösung von Metol (1,284 g Metolhydrochlorid in 1 Liter Wasser, das 2% konzentrierte Salzsäure enthält) in mäßiger Wärme titriert, nachdem man vorher 25 ccm destilliertes Wasser und 1 ccm o-Toluidinlösung (1 g Toluidin in 1 Liter Wasser, das 10% konzentrierte Salzsäure enthält) zugegeben hat. Als Endpunkt für die Titration wird das Verschwinden der durch das o-Toluidin hervorgerufenen Gelbfärbung benutzt. Will man die Titration wiederholen, so verdampft man den Inhalt des Kölbchens zur Trockne, und wiederholt alle angegebenen Operationen, beginnend mit der Behandlung mit Königswasser. Die Gegenwart von Silber stört nicht; ein größerer Ueber-

---

[983] Ztschr. physiol. Chem. 111, 201 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 982. — Hiezu L. Ramberg, ebenda 114, 162 und F. Pregl, ebenda 114, 273; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1123.

[984] Berichte d. schwed. Arsenkommission 1919.

[985] Ztschr. anal. Chem. 32, 415 (1893).

[986] Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 28, 221; Chem. Zentralbl. 1918, II, 220.

[987] Beck u. Merres, Chem. Zentralbl. 1915, II, 1056.

[988] Siehe auch unter „Silber".

[989] Diese Ztschr. 1, 86 (1923).

[990] Geological. Soc. London, April 1923.

schuß von Kupfer erhöht die Goldresultate etwas. Das Verfahren scheint ziemlich genaue Werte zu geben.

Platin: Eine eigentümliche Titrationsmethode[991] hat M. van Breukeleveen[992] zur Bestimmung des Platins in Gegenwart von Gold und Silber ausgearbeitet; er stellt die Verdünnung der das Platinchlorid enthaltenen Lösung fest, bei der mit Kaliumchlorid keine Kristallfällung mehr auftritt.

Selen bestimmt F. Wrede[993] in organischen Substanzen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom unter Benutzung der F. Pregl schen Apparatur zur Bestimmung des Schwefels (Perlenrohr[994]). Die sich bildende selenige Säure wird mit n/100-Lauge titriert. Ist gleichzeitig Schwefel anwesend, so wird die Summe Schwefelsäure + selenige Säure durch Titration ermittelt, die Schwefelsäure ferner als Bariumsulfat gewogen. Das Selen ergibt sich aus der Differenz. Bei Gegenwart von Stickstoff oder Halogen reduziert Wrede die selenige Säure durch Natriumsulfit zu Selen und wägt dieses.

c) Bestimmung der Anionen (Metalloide).

Sauerstoff:[995] E. J. Lund[996] führt die Winklersche Titrationsmethode zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs mit Proben von 5 bis 10 ccm Wasser aus. Um geringe Mengen Sauerstoff in Gasen zu bestimmen, bringt H. M. Sheaff[997] die Gasprobe bei Gegenwart von Natronlauge mit einem Ueberschuß von Stickoxyd zusammen und bestimmt das gebildete Nitrit kolorimetrisch mit Sulfanilsäure. Das Verfahren gestattet noch 0,1 γ Sauerstoff zu erfassen und diente zur Untersuchung der Atmung am Nervus sciaticus des Frosches.

Hydroxylionenkonzentration: Siehe Wasserstoffionenkonzentration unter b.

Wasser: G. K. Almström[998] bestimmt in Mineralien Wasser und Kohlensäure nach den Methoden der Mikroelementar-

---

[991] Vgl. das Gabelverfahren von Oswald Richter, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, math. naturw. Kl. 111, Abt. 1 (1902); Ztschr. wiss. Mikroskop. 22, 398.

[992] Rec. trav. chim. Pays-Bas. 36, 285 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 605; Ztschr. anal. Chem. 60, 177 (1920).

[993] Ztschr. physiol. Chem. 109, 272; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 267.

[994] Vgl. Elementaranalyse.

[995] Vgl. auch „Gasanalyse".

[996] Proc. of the Soc. Exp. Biol. and Med. 19, 63 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 1103.

[997] Journ. Biol. Chem. 52, 35; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 302.

[998] Journ. prakt. Chem. [2] 99, 312; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 810.

analyse. (Die Wasserbestimmung in Butter führt H. Lührig[999] in Aluminium- oder Porzellangefäßen unter Aufwand von 1 g Substanz durch.)

Schwefel:[1000] Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten kann man nach R. Strebinger und L. Radlberger[1001] sich des F. Pregl'schen Verfahrens (Perlenrohr) bedienen. F. Mylius und C. Hüttner[1002] ermitteln den Schwefelgehalt des Leuchtgases durch Ueberleiten von 200 ccm des Gases, nach vorheriger Zumischung von Luft, über erhitzte Platindrahtrollen und Titration der gebildeten Schwefelsäure mit n/1000-Natriumkarbonatlösung unter Verwendung von ätherischer Jodeosinlösung als Indikator.

Schwefelsäure:[1003] H. J. Hamburger[1004] fällt mit Bariumchloridlösung, der etwas Aceton zugesetzt wurde, zentrifugiert und mißt die Höhe der Niederschlagsäule; er verwendet dieses Verfahren zur Bestimmung der Sulfate, der Aetherschwefelsäuren und des Gesamtschwefels (nach vorhergehendem Veraschen mit Soda und Salpeter) im Harn. Auch J. Pritzker[1005] benutzt die Messung des Bariumsulfatvolumens, und zwar zur annähernden Schnellbestimmung der Schwefelsäure im Wein. J. C. Drummond[1006] einerseits, O. Zimmerlund und O. Svanberg[1007] anderseits fällen mit Benzidinchlorid; ersterer titriert das Benzidinsulfat mit 0,02 n-Lauge, die beiden letzteren die Lösung, aus der das Benzindinsulfat gefällt wurde, mit 0,05 n-Lauge und Phenolphtalein. Beide Verfahren werden in Verbindung mit der Bestimmung des Schwefels in organischen

---

[999] Pharm. Zentralh. 63, 505; Chem. Zentralbl. 1923, II, 759.

[1000] Siehe auch unter „Elementaranalyse".

[1001] Oest. Chem.-Ztg. 22, 77 (1919).

[1002] Ber. 49, 1428 (1916).

[1003] Ueber die gravimetrische Bestimmung als Bariumsulfat sehe man z. B. F. Emich, biol. A. M. Abt. 1, T. 3, S. 296; E. Gartner, Monatsh. Chem. 41, 495 (1920); H. Lieb, biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 380; F. Pregl, O. M. 141; O. Wagner, Ztschr. angew. Chem. 36, 494 (1923), Chem. Zentralbl. 1924, I, 73 und hiezu R. Strebinger, diese Ztschr. 1, 58 (1923) und H. Wintersteiner, ebenda 2, 14 (1924).

[1004] Biochem. Ztschr. 77, 168, und Ztschr. physiol. Chem. 100, 221 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, I, 126 u. 1918, I, 471.

[1005] Chem.-Ztg. 40, 499; Chem. Zentralbl. 1916, II, 520.

[1006] Biochem. Journ. 9, 492 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, II, 1190.

[1007] Svensk Kem. Tidskr. 34, 139; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1094.

Substanzen empfohlen. Drummond verascht nach Benedict mit Kupfernitrat und Kaliumchlorat.

Phosphor: Siehe auch unter Elementaranalyse.

Phosphorsäure: Die gravimetrische Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat bietet keine Schwierigkeiten.[1008] J. Feigl und H. Kleinmann[1009] bemerken nur, daß bei Fällung von 1 mg P_2O_5 aus 50 bis 75 ccm Lösung zirka 7 γ nicht gefällt werden, gleichgültig, ob die Fällung in der Hitze oder in der Kälte erfolgt, und unabhängig davon, wie lange die Fällung vor der Filtration stehen gelassen wird. Im Serum sind keine Substanzen enthalten, die die Fällung hindern oder unvollständig machen, wohl aber kann der Niederschlag derart verunreinigt werden, daß er nicht direkt einer Wägung zugänglich ist. H. Lieb[1010] fällt als Ammonium-phosphormolybdänsäure-Komplex und bringt diesen nach Waschen mit Alkohol, Aether (Aceton) und Trocknen zur Wägung. J. Feigl und Kleinmann[1011] bestimmen die Menge dieses Niederschlages durch Bestimmung seines Volumens im Hamburgerschen Chonohämatokriten. Dieses Verfahren erwies sich für Mengen von 0,25 bis 2,25 mg P_2O_5 hinreichend genau. Statt den Phosphor-Molybdän-Komplex zu wägen, lösen ihn L. Dienes,[1012] ferner P. Iversen,[1013] H. v. Euler und Svanberg[1014] und R. Kuhn[1015] in n/2 bis n/25 Alkalilauge und titrieren unter Verwendung von Phenol- (oder Thymol-) Phtalein mit Säure zurück. Derart sollen noch Mengen von 0,1 mg Phosphor mit einer Genauigkeit von ± 1 bis 3% zu ermitteln sein. Vorhandenes Arsen kann vor der Fällung der Phosphorsäure durch Destillation mit Salzsäure, Hydrazinsulfat und Kaliumbromid entfernt werden. A. Vila[1016] verweist auf die Vorteile, die die molybdomanganimetrische Messung des Phosphor-Molybdänsäure-Komplexes bietet. O. Svanberg, Sjöberg und Zimmerlund,[1017]

[1008] Vgl. unter „Magnesium".

[1009] Biochem. Ztschr. 99, 19; Chem. Zentralbl. 1920, II, 116.

[1010] Biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 384; O. M. 151.

[1011] Biochem. Ztschr. 99, 95; Chem. Zentralbl. 1920, II, 118.

[1012] Biochem. Ztschr. 95, 131; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 524.

[1013] Biochem. Ztschr. 104, 25; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 113.

[1014] Ztschr. physiol. Chem. 112, 282; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 91.

[1015] Ebenda 129, 64; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 700.

[1016] Compt. rend. 177, 1219 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1242.

[1017] Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8, Nr. 10, 1 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 349.

wie auch W. Grote[1018] ermitteln die Menge des Molybdänkomplexes durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Da dabei die Stickstoffmenge konstant etwas zu hoch gefunden wird, muß mit einem empirischen Faktor gerechnet werden. Feigl und Kleinmann[1019] versuchten das überdestillierende Ammoniak durch Neßlerisation zu ermitteln und konnten mit Mengen bis auf 1 mg P_2O_5 herab gute Resultate erhalten. Beim Auswaschen des Molybdatniederschlages mit Wasser treten nach Feigl und Kleinmann[1020] Verluste auf. Wenn zum Waschen 50%iger Alkohol verwendet wird, sollen die Resultate befriedigend ausfallen. H. St. Raper[1021] wägt schließlich als Bleimolybdat; doch haben Feigl und Kleinmann[1022] derart um 1 bis 2% zu hohe Resultate erhalten. — G. Embden[1023] fällt die Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung mit einem Strychnin-Molybdänreagenz von bestimmter Zusammensetzung als Phosphormolybdänsäure-Strychnin-Komplex, trocknet bei 110° und wägt. Das Verfahren liefert genaue Worte für Mengen von 1 bis 4 mg P_2O_5. Kalzium und Magnesium wirken störend. — Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure als Uranylphosphat finden Feigl und Kleinmann[1024] für Mengen bis zu 10 mg P_2O_5 herunter völlig exakt, dagegen jene als Silberphosphat nach v. Liebermann[1025] als unbefriedigend.[1026] Hieher gehört ferner noch ein Verfahren von H. Copaux,[1027] nach welchem die phosphorsäurehaltige Lösung mit Natriummolybdat, Schwefelsäure und Aether geschüttelt wird. Beim folgenden Zentrifugieren bilden sich drei Schichten, von denen eine gelb gefärbt ist und eine Molybdänverbindung enthält; das Volumen dieser gelben Schicht entspricht dem Phosphorsäuregehalt der untersuchten Lösung. Zur Ausführung der Bestimmung hat der Genannte besondere Schüttelapparate konstruiert, die eine

---

[1018] Ztschr. physiol. Chem. 128, 254; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 568.
[1019] Biochem. Ztschr. 99, 45; Chem. Zentralbl. 1920, II, 118.
[1020] Biochem. Ztschr. 99, 95; Chem. Zentralbl. 1920, II, 118.
[1021] Biochemical Journ. 8, 649 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 1191.
[1022] Biochem. Ztschr. 99, 45; Chem. Zentralbl. 1920, II, 117.
[1023] Ztschr. physiol. Chem 113, 138; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1031; biol. A. M. Abt. I, T. 3, S. 913.
[1024] Biochem. Ztschr. 99, 19; Chem. Zentralbl. 1920, II, 116.
[1025] Ebenda 18, 44; Chem. Zentralbl. 1909, II, 474.
[1026] Vgl. etwa noch das, diese Ztschr. 2, 163, beschrieb. Verfahren v. Kürthy und Müller.
[1027] Compt. rend. 173, 656; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 212.

in 0,1 ccm geteilte Verlängerung besitzen. J. Daric[1028] gibt genauere Vorschriften zur Durchführung dieses Verfahrens. Nach ihm entsprechen bei t° Celsius 0,05 ccm der gelben Zone $0{,}99 + 0{,}004 \cdot (t - 15)$ mg P_2O_5. Der mittlere Fehler des Verfahrens, das nach Meinung des Referenten wohl auch kleineren Phosphorsäuremengen angepaßt werden könnte, beträgt 0,6%. — Ferner wurde im Laufe der Berichtsjahre eine Reihe nephelometrischer und kolorimetrischer Bestimmungsmethoden ausgebildet, die wohl in erster Linie den Bedürfnissen der Biologen und Kliniker Rechnung tragen. H. Serger[1029] erzeugt in der Probe durch Zusatz von Ammonmolybdatreagenz eine Trübung und setzt in einem Leerversuch so viel n/500-Phosphorsäure zu, daß die Stärke der beiden Trübungen gleich wird. 1 ccm der benötigten n/500-Säure entspricht dann 0,0372 mg P_2O_5 in der Probe. Ein ähnliches Verfahren, das ebenfalls zunächst für die Untersuchung des Wassers gedacht war, stammt von P. Medinger,[1030] der aber ein Molybdat-Strychnin-Reagenz zur Anwendung bringt.

(Fortsetzung folgt.)

Bücherschau.

Funk Kasimir: Mikroanalyse nach der Mikro-Dennstedt-Methode. Verlag von J. F. Bergmann, München 1925.

Das vorliegende Büchlein (15 Seiten, 3 Tafeln) stellt einen Versuch dar, die Preglsche C-, H- und N-Bestimmung zu verbessern, die der unterzeichnete Referent in ihrem Werdegang seit dem Jahre 1911 in allen Stadien miterlebt hat und sonach weiß, daß die Preglschen Vorschriften erst auf Grund unzähliger Abänderungen ihre jetzige Form erreicht haben, von Abänderungen, die vielfach später als „Verbesserungen" von anderer Seite vorgeschlagen wurden. So auch in diesem Falle. Trotz des nur von der C-, H-Bestimmung sprechenden Titels findet sich auch eine Abänderung des Mikro-Dumas und Mikro-Kjeldahls. Verfasser berichtet von den Schwierigkeiten, die er ein Jahr lang bei der C-, H-Bestimmung nach Pregl hatte und die darin gipfelte, daß von 70 Bestimmungen, von denen 30 an einem unbekannten Körper gemacht wurden, nur etwa 7 zufriedenstellende Resultate ergaben. Beim Mikro-Dumas ging es ihm noch schlechter. Sein Resultat faßt Funk in dem schwer glaubhaften Satze

[1028] Bull. Soc. Chim. de France [4] 35, 409; Chem. Zentralbl. 1924, II. 217.

[1029] Chem.-Ztg. 39, 613; Chem. Zentralbl. 1915, II, 922.

[1030] Chem.-Ztg. 39, 781; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1119.

zusammen, daß der auf Grund einer Woche dauernden Versuche ausgearbeitete Mikro-Dennstedt in der jetzigen Form viel einfacher und sicherer funktioniere als der Mikro-Dumas (?!). Ein Eingehen auf die experimentellen Details macht der knappe Raum unmöglich und sei es jedem Analytiker überlassen, sich selbst ein Urteil zu bilden. Hier sei nur erwähnt, daß sonderbarerweise bei der C-, H-Bestimmung der Sauerstoff zum Teil mit Schwefelsäure, zum Teil mit Chlorkalzium getrocknet wird, daß die Absorbtionsapparate 15 bis 17 Gramm wiegen, die Einwage und Analysen-Zeit etwa das Doppelte wie bei Pregl beträgt. Der Hauptnachteil der Dennstedt-Methode, nämlich der Mangel eines Sauerstoffdepots und die dadurch bedingte Gefahr der unvollständigen Verbrennung, sind nicht beseitigt.

Beim Mikro-Dumas legt Funk das reduzierte Kupfer an das Schnabelende des Rohres, was mit den von Pregl gesammelten Erfahrungen in Widerspruch steht. — Die Modifikation des Mikro-Kjedahls ist unwesentlich.

Es wäre nur zu wünschen, daß Verbesserungen der mühsam und gewissenhaft durchgearbeiteten Methoden nur auf Grund ebenso erworbener Erfahrungen künftig zur Mitteilung gebracht werden. Es ist bereits ein großer Teil solcher im Laufe der Jahre erfolgter Verbesserungsvorschläge in bezug auf ihre Stichhältigkeit und Brauchbarkeit durchschaut und zum Scheitern gebracht worden, weil sich die Originalvorschriften Pregels immer wieder als die verläßlichsten erwiesen haben.

E. Philippi.

A. Kistner. Deutsche Meister der Naturwissenschaft und Technik. Zweite vermehrte Auflage. Sammlung Kösel, Band 102/103. Verlag J. Kösel, München.

Der Verfasser schildert in den beiden Büchlein in anschaulicher, auch dem Laien verständlicher Weise die Arbeit und das Werden der Meister naturwissenschaftlichen und technischen Forschens und Könnens. Es ist eine beschämende Tatsache, daß die Allgemeinheit, und zum Teil trifft dieser Vorwurf auch den Fachmann, über das Leben und Wirken von Landesfürsten und Heerführern wesentlich mehr weiß als von unseren großen Naturforschern und Erfindern. Die „Deutschen Meister der Naturwissenschaft" sollten daher von jedermann, insbesondere aber von Schülern und Studenten gelesen werden. Der Verlag hat durch Beigabe von guten Abbildungen, welche Reproduktionen von Bildnissen und Büsten aus dem Ehrensaal des Deutschen Museums in München darstellen, die Arbeit des Autors aufs beste unterstützt. R. St.

Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21. — Eigentümer, Herausgeber und verantw. Redakteur: Ing. Jacob Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Buchdruckerei und Zeitungsverlag G. Davis & Co., Wien, IX. Pramergasse 28.